



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 550 900 A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 92122055.4

Int. Cl.<sup>5</sup>: **A01N 43/40**

Anmeldetag: 28.12.92

Priorität: 09.01.92 DE 4200323

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
14.07.93 Patentblatt 93/28

Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**  
Heymannstrasse 38  
W-5090 Leverkusen(DE)  
Erfinder: **Lindner, Werner, Dr.**  
Märchenstrasse 39

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Bonse, Gerhard, Dr.**

Gerstenkamp 1

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**

Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**

August-Kierspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**

Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

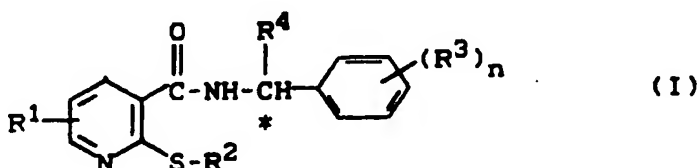
Erfinder: **Hartwig, Jürgen, Dr.**

Am Kloster 39

W-5653 Leichlingen(DE)

Herbizide- und pflanzennematizide Mittel auf Basis von Mercaptonicotinsäurederivaten.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Mercaptonicotinsäurederivaten der allgemeinen Formel (I)



in welcher

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Aryl, Aryloxy oder Arylthio substituiertes Phenyl steht,

R<sup>2</sup> für einen Rest der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

R<sup>3</sup> für Halogen, Cyano, Nitro oder für einen Rest der Reihe Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Aryl, Aryloxy oder Arylthio steht, und

R<sup>4</sup> für Alkyl steht,

als Herbizide und als Pflanzennematizide.

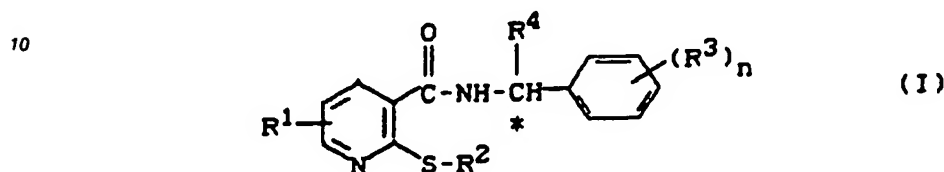
EP 0 550 900 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mercaptonicotinsäurederivaten als Herbizide und als Pflanzennematizide.

Bestimmte substituierte 2-Mercaptonicotinsäurederivate sind als Endoparasitizide Gegenstand einer vorgängigen, jedoch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (vgl. DE-P 4032147).

Über eine Verwendung dieser Verbindungen als Herbizide oder als Pflanzennematizide ist jedoch bisher nichts bekannt geworden.

Es wurde nun gefunden, daß die Mercaptonicotinsäurederivate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

R1 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Aryl, Aryloxy oder Arylthio substituiertes Phenyl steht,

R2 für einen Rest der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

R3 für Halogen, Cyano, Nitro oder für einen Rest der Reihe Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Aryl, Aryloxy oder Arylthio steht, und

R4 für Alkyl steht,

starke Wirksamkeit gegen Unkräuter und gegen pflanzenparasitäre Nematoden aufweisen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mercaptonicotinsäurederivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß diejenigen Verbindungen der Formel (I) verwendet,

in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Halogenalkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Halogenalkylthio, C1-C4-Alkylsulfonyl, C1-C4-Halogenalkylsulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio substituiertes Phenyl steht,

R2 für einen Rest der Reihe C1-C10-Alkyl, C2-C10-Alkenyl, C2-C10-Alkyl, C5-C6-Cycloalkyl, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Phenyl-C1-C3-alkyl steht, wobei als Phenylsubstituenten Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C10-Alkyl, C1-C10-Alkoxy, C1-C5-Halogenalkyl, C1-C5-Halogenalkoxy mit jeweils bis zu 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, sowie Phenoxy in Frage kommen,

R3 für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder für einen Rest der Reihe C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Halogenalkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Halogenalkylthio, C1-C4-Alkylsulfonyl, C1-C4-Halogenalkylsulfonyl oder Phenyl steht, und

R4 für C1-C4-Alkyl steht.

Die in der Definition der Verbindungen der Formel (I) genannten offenkettigen Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Alkenyl und Alkyl, sind jeweils geradkettig oder verzweigt.

Insbesondere werden erfindungsgemäß diejenigen Verbindungen der Formel (I) verwendet, in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R1 für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, Phenyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, Trifluormethoxyphenyl, Methylthiophenyl, Trifluormethylthiophenyl, Methylsulfonylphenyl, Trifluormethylsulfonylphenyl oder Methylphenyl steht,

R2 für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Allyl, Crotonyl, Propargyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Methylphenyl, Nonylphenyl, Trifluormethylphenyl, Methoxyphenyl, Nitrophenyl, Benzyl, Fluorbenzyl, Chlorbenzyl, Brombenzyl, Methylbenzyl, tert-Butylbenzyl, Trifluormethylbenzyl, Nitrobenzyl, Phenoxybenzyl oder Phenylethyl steht,

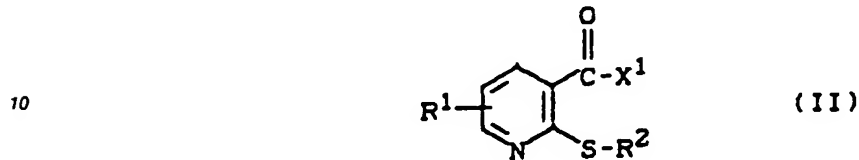
R3 für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Methylsulfonyl, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfonyl oder Phenyl steht, und

R<sup>4</sup> für Methyl steht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Mercaptonicotinsäurederivate der Formel (I) ist in einer vorgängigen, jedoch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung beschrieben (vgl. DE-P 4032147).

Man erhält die Verbindungen der Formel (I), wenn man beispielsweise

5 (a) Mercaptonicotinsäurehalogenide der allgemeinen Formel (II)

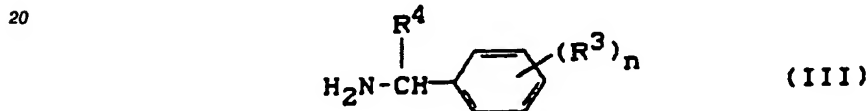


15 in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X¹ für Halogen, insbesondere für Chlor steht,

mit Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



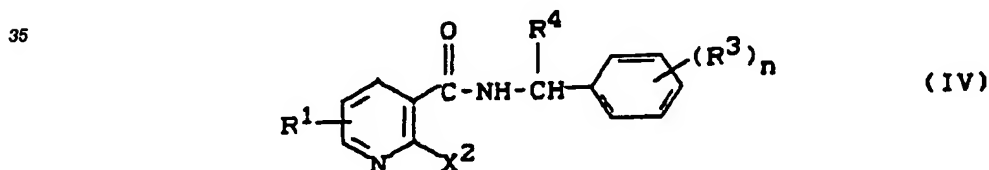
25 in welcher

n, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Triethylamin oder Ethyl-diisopropylamin, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, Tetrahydrofuran

30 oder Toluol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt und nach üblichen Methoden aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele), oder wenn man

(b) halogenierte Nicotinsäureamide der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

n, R¹, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X² für Halogen, insbesondere für Chlor, steht,

45 mit Mercaptoverbindungen der allgemeinen Formel (V)

M-S-R² (V)

in welcher

50 R² die oben angegebene Bedeutung hat und

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall, insbesondere Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt und nach üblichen Methoden aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

55 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) enthalten mindestens ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können deshalb in verschiedenen enantiomeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die möglichen einzelnen Isomeren als auch Gemische dieser Isomeren.

**5 Schädlingen gehören:**

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* *immaculata*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

15 Aus der Ordnung der Dermoptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

20 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pome*, *Eriosoma lanigerum*,

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*,

35 Tortrix viridana.

45 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

4

spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

Besonders hervorzuheben ist die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel (I) gegen pflanzenparasitäre Nematoden. Daneben wird auch bemerkenswerte Wirkung gegen pflanzenschädigende Insekten beobachtet.

- 5 Die Wirkstoffe der Formel (I) können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

- 10 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum,

- 15 Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

- 20 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- 25 Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

- 30 Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen, wie Weizen, Mais und Reis. In Reis ist vor allem die Bekämpfung des Problemunkrauts *Echinochloa crus galli* mit sehr gutem Erfolg möglich.

- 35 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln.

- 40 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen infrage:

- 50 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiernmittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram, Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, 15 wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, 20 wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, 25 Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinnemethylin, 30 Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

35 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor, als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen 40 appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

45 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

#### Anwendungsbeispiele:

50 Beispiel A: Anwendung gegen Nematoden

#### Grenzkonzentrations-Test

Testnematode: Globodera rostochiensis  
55 Lösungsmittel: 4 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzen-

trat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt  
5 den behandelten Boden in Töpfe, pflanzt Kartoffeln ein und hält die Töpfe bei einer Gewächshaustemperatur von 20 °C.

Nach sechs Wochen werden die Kartoffelwurzeln auf Zysten untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0%, wenn der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher  
10 Weise verseuchtem Boden.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

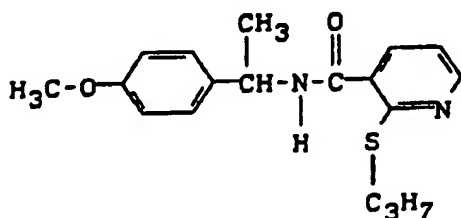
# T A B E L L E A

## Nematizid-Test

### Globodera rostochiensis

Wirkstoff  
(Konstitution)

Abtötungsgrad in % bei  
Wirkstoffkonzentration  
in ppm



(24)

20 ppm = 100%

### Beispiel B Pre-emergence-Test auf Herbizidwirkung

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.  
45

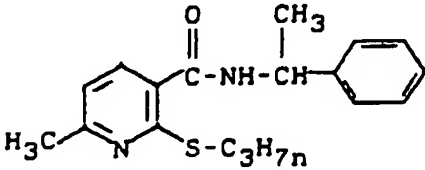
Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in %  
50 Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt zum Beispiel die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel 70 bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, starke Wirkung gegen Unkräuter.  
55

Tabelle B: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Mais	Abutilon	Setaria
 (70)	4000	0	100	100

Beispiel C: Post-emergence-Test auf Herbizidwirkung

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt beispielsweise die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel 70 bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, starke Wirkung gegen Unkräuter.



5

10

15

20

25

30

35

40

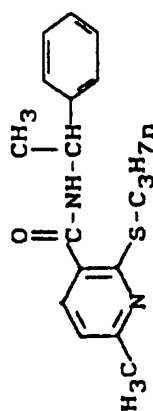
45

50

Tabelle C: Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Weizen	Amaranthus	Datura	Ipomoea Polygonum
-----------	--------------------------	--------	------------	--------	-------------------

(70)



95

100

100

80

0

1000

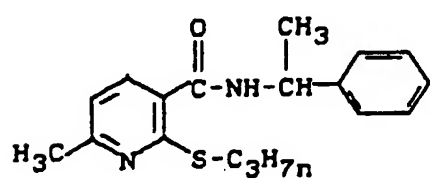
55 Beispiel D: Pre-emergence-Wasseroberflächenbehandlung bei verpflanztem Wasserreis

Zur Herstellung einer applizierfähigen Zubereitung wird 1 Teil Wirkstoff mit 5 Teilen Aceton gelöst; anschließend wird 1 Teil Benzyloxy-polyglykol-ether als Emulgator zugegeben. Dann wird Wasser bis zur

gewünschten Konzentration zugegeben. In Töpfe, die mit Erde gefüllt sind, wird Reis im 2-3-Blattstadium verpflanzt. Samen von Testpflanzen werden ausgelegt (1 cm tief). Zwei Tage später werden die Töpfe mit Wasser 3 cm überstaut. Anschließend werden die Wirkstoffzubereitungen auf die Wasseroberfläche ausgebracht. 4 Wochen später wird die herbizide Wirkung und die Schädigung der behandelten Pflanzen im Vergleich zu unbehandelten visuell in % ausgewertet. 0% bedeutet keine Wirkung, 100% bedeutet völliges Absterben.

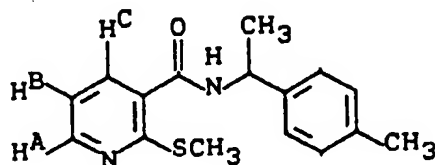
In diesem Test zeigt sich die sehr gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffe - insbesondere der Verbindung aus dem Herstellungsbeispiel 70 in Reis bei starker Wirkung gegen Unkräuter, insbesondere gegen Hühnerhirse (*Echinochloa crus galli*).

**Tabelle D: Reistest/Gewächshaus**

Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Reis	Echinochloa
 <p>(70)</p>	1000	0	95

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1



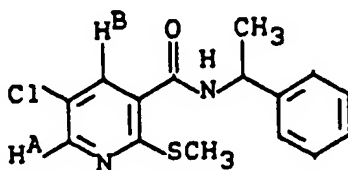
(Verfahren (a))

2,5 g (13,4 mMol) 2-Methylthio-nicotinoylchlorid und 1,8 g (13,4 mMol) ( $\pm$ )-1-(4-Methylphenyl)-ethylamin werden in 70 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und bei Raumtemperatur (20°C) mit 3,8 ml (27,3 mMol) Triethylamin versetzt. Dann wird bis zum vollständigen Umsatz (ca. 1 Stunde) unter Rühren zum Rückflusssieden erhitzt und anschließend der Ansatz auf Wasser gegossen. Der dabei ausfallende Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Man erhält 3,8 g (99,2% der Theorie) ( $\pm$ )-2-Methylthio-N-[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-nicotinsäureamid vom Schmelzpunkt 112°C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1,41 (d, 2H,  $-\text{CH}_3$ ;  $J = 7$  Hz); 2,27 (s, 3H, arom.  $\text{CH}_3$ ); 2,42 (s, 3H,  $-\text{SCH}_3$ ); 5,06 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ); 7,13; 7,27 (2d, 4H, arom.); 7,18 (dd,  $\text{H}^B$ , Py;  $J \text{ H}^B, \text{H}^C = 4,8$  Hz;  $J \text{ H}^B, \text{H}^A = 7,5$  Hz); 7,76 (dd,  $\text{H}^A$ , Py;  $J \text{ H}^A, \text{H}^B = 7,5$  Hz;  $J \text{ H}^A, \text{H}^C = 1,7$  Hz); 8,52 (dd,  $\text{H}^C$ , Py;  $J \text{ H}^C, \text{H}^B = 4,8$  Hz;  $J \text{ H}^C, \text{H}^A = 1,7$  Hz); 8,83 (br. d, 1H, NH;  $J = 8$  Hz) ppm

## Beispiel 2



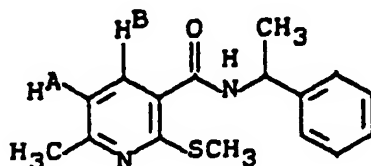
## (Verfahren (a))

2,4 g (19,9 mMol) (±)-1-Phenylethylamin werden mit 5,3 ml (30,4 mMol) N-Ethyl-diisopropylamin in 40 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 4,0 g (18,0 mMol) 5-Chlor-2-methylthio-nicotinoylchlorid (gelöst in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran) versetzt. Dann wird bis zum Erreichen der Rückflußtemperatur erhitzt, weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) gerührt und der Ansatz anschließend auf Wasser gegossen. Der dabei ausfallende Feststoff wird in 100 ml 0,5 N Salzsäure verrührt, abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält 5,1 g (92,4% der Theorie) (±)-5-Chlor-2-methylthio-N-(1-phenylethyl)-nicotinsäureamid vom Schmelzpunkt 172 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,62 (d, 2H, -CH<sub>3</sub>; J = 6,9 Hz); 2,56 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>); 5,31 (m, 1H, -CH); 6,65 (br., 1H, NH); 7,28-7,42 (m, 5H, arom. H); 7,81 (d, H<sup>A</sup>, Py; J = 1,9 Hz); 8,43 (d, H<sup>B</sup>, Py; J = 1,9 Hz) ppm

## Beispiel 3



6,0 g (21,9 mMol) S(-)-2-Chlor-6-methyl-N-(1-phenylethyl)-nicotinsäureamid werden in 120 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 1,8 g (26,4 mMol) Natrium-methanthiolat versetzt. Dann wird zum Rückflußsieden erhitzt und bis zum vollständigen Umsatz (ca. 3 Stunden) bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend gießt man den Ansatz auf Wasser, filtriert den dabei ausfallenden Feststoff ab und trocknet.

Man erhält 5,7 g (91,2% der Theorie) S(-)-2-Methylthio-6-methyl-N-(1-phenylethyl)-nicotinsäureamid vom Schmelzpunkt 75-76 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,61 (d, 2H, -CH<sub>3</sub>; J = 6,9 Hz); 2,51 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>); 2,57 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>); 5,31 (m, 1H, -CH); 6,75 (br., 1H, NH); 6,86 (d, H<sup>A</sup>, Py; J = 7,8 Hz); 7,24-7,42 (m, 5H, arom. H); 7,74 (d, H<sup>B</sup>, Py; J = 7,8 Hz) ppm

Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 bis 3 können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

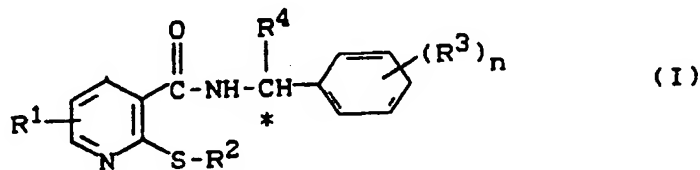











Tabelle 1:

Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an *	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
4	0	S(-)	H	CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 114°C
5	0	R(+)	H	CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 109°C
6	0	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 98°C
7	0	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 109°C
8	0	R,S	H	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 106°C
9	0	R,S	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 106°C
10	0	R,S	H		-	CH <sub>3</sub>	
11	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 97°C
12	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 103°C
13	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(3-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 85°C
14	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(3-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 96°C
15	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 77°C
16	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(2-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 115°C
17	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 118°C
18	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 106°C





Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an *	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
19	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(4-)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 117° C
20	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 103° C
21	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 97° C
22	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(4-)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 102° C
23	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 102° C
24	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 95° C
25	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3-)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 82° C
26	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(2-)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 53° C
27	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(4-)- 	CH <sub>3</sub>	Fp.: 173° C
28	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)- 	CH <sub>3</sub>	Fp.: 139° C
29	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)- 	CH <sub>3</sub>	Fp.: 134° C
30	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 148° C
31	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 94° C


Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an *	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
32	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 92° C
33	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(3-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 98° C
34	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(3-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 95° C
35	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 84° C
36	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(2-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 133° C
37	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 126° C
38	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 133° C
39	2	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(2,4-)Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 163° C
40	2	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2,4-)Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 113° C
41	2	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(3,4-)Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 128° C
42	2	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(3,4-)Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 105° C
43	2	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3,4-)Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 98° C
44	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(4-)F	CH <sub>3</sub>	Fp.: 128° C
45	1	R,S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)F	CH <sub>3</sub>	Fp.: 101° C
46	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)F	CH <sub>3</sub>	Fp.: 87° C
47	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(2-)F	CH <sub>3</sub>	Fp.: 139° C


Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an *	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
48	1	R,S	H	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2-)F	CH <sub>3</sub>	Fp.: 102° C
49	1	R,S	H	CH <sub>3</sub>	(4-)NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 142° C
50	0	R,S	(5-)Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 142° C
51	0	R,S	(5-)Cl	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 144° C
52	0	R,S	(5-)Cl	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 131° C
53	0	R,S	(5-)Cl	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 124° C
54	1	R,S	(5-)Cl	CH <sub>3</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 154° C
55	1	R,S	(5-)Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 144° C
56	1	R,S	(5-)Cl	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 133° C
57	1	R,S	(5-)Cl	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 132° C
58	1	R,S	(5-)Cl	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(4-)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 149° C
59	1	R,S	(5-)Cl	CH <sub>3</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 166° C
60	1	R,S	(5-)Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 143° C
61	1	R,S	(5-)Cl	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 126° C
62	1	R,S	(5-)Cl	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 144° C
63	1	R,S	(5-)Cl	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 134° C

Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an *	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
64	0	R,S		CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 198°C
65	0	R,S		nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 198°C
66	0	R,S		CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 182°C
67	0	R,S		nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 149°C
68	0	R,S		nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 151°C
69	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 108°C
70	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 81°C
71	0	R(+)	6-CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 81°C
72	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 87°C
73	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 92°C
74	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 79°C



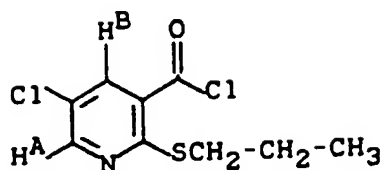
Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an #	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
75	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	sC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 64°C
76	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	-	-
77	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	nC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: Öl
78	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>		-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 93°C
79	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - 	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 100°C
80	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>		-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 90°C
81	0	S(-)	6-CH <sub>3</sub>		-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 87°C
82	1	R,S	(6-)CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 91°C
83	1	R,S	(6-)CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)F	CH <sub>3</sub>	Fp.: 65°C
84	1	R,S	(6-)CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp.: 106°C
85	1	R,S	(6-)CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)Cl	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp.: 101°C

Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an #	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
86	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4- )Cl	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp.: 85° C
87	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4- )F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp.: 50° C
88	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4- )F	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp.: 92° C
89	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4- )F	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp.: 89° C
90	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3- )Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 93° C
91	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2- )CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 109° C
92	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3- )CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 73° C
93	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2- )Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 124° C
94	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4- )CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 84° C
95	1	R,S	(6- )CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3- )OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 70° C
96	0	S(-)	(6- )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 172° C
97	0	S(-)	(6- ) 	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 168° C

Bsp.- Nr.	n	Konfigu- ration an *	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Physikalische Daten
98	0	S(-)	 (6-)-Cl	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 150°C
99	0	S(-)	(5-)-Cl	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	CH <sub>3</sub>	Fp.: 151°C
100	1	R,S	(6-)-CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 89°C
101	2	R,S	(6-)-CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(2,4-)-Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 148°C
102	2	R,S	(6-)-CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3,4-)-Cl	CH <sub>3</sub>	Fp.: 119°C
103	1	R,S	(6-)-CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(4-)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp.: 76°C

55 Ausgangsstoffe der Formel (II):

Beispiel (II-1)



89,4 g (0,39 Mol) 5-Chlor-2-propylthio-nicotinsäure werden mit 500 ml Thionylchlorid versetzt und 15 Minuten unter Rühren zum Rückflußsieden erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt und der anfallende Feststoff abgetrennt.

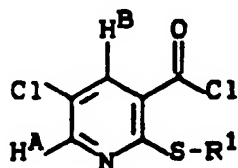
Man erhält 96,2 g (98,6% der Theorie) 5-Chlor-2-propylthio-nicotinoylchlorid.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,05 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>; J = 7,3 Hz); 1,72 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-; J = 7,3 Hz); 3,16 (t, 2H, -SCH<sub>2</sub>-; J = 7,3 Hz); 8,45 (d, H<sup>A</sup>, Py; J = 2,4 Hz); 8,56 (d, H<sup>B</sup>, Py; J = 2,4 Hz) ppm.

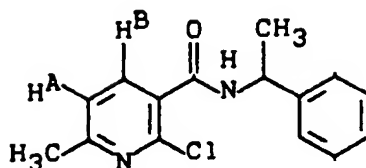
Analog können die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Ausgangsverbindungen der Formel (II, R<sup>1</sup> = (5-)Cl, X<sup>1</sup> = Cl) hergestellt werden.

## Tabelle 2

Beispiele für die Ausgangsverbindungen der Formel (II)



Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	Physikalische Daten
II-2	-CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ): 2,55 (s, 3H, -SCH <sub>3</sub> ); 8,47 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 2,4, Hz); 8,60 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 2,4 Hz) ppm
II-3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ): 1,36 (t, 3H, -CH <sub>3</sub> ; J = 7,4 Hz); 3,19 (q, 2H, -SCH <sub>2</sub> -; J = 7,4 Hz); 8,46 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 2,4 Hz); 8,57 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 2,4 Hz) ppm
II-3	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ): 1,40 (d, 6H, -CH <sub>3</sub> ; J = 6,8 Hz); 4,19 (m, 1H, -SCH; J = 6,8 Hz); 8,45 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 2,4 Hz); 8,57 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 2,4 Hz) ppm
II-4	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ): 0,94 (t, 3H, -CH <sub>3</sub> ; J = 7,3 Hz); 1,43-1,73 (2m, 4H, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -); 3,18 (t, 2H, -SCH <sub>2</sub> -; J = 7,3 Hz); 8,45 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 2,4 Hz); 8,56 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 2,4 Hz) ppm

Ausgangsstoffe der Formel (IV):Beispiel (IV-1)

3,2 g (26,4 mMol) S(-)-1-Phenylethylamin und 3,2 g (31,6 mMol) Triethylamin werden in 50 ml absolutem Methylenchlorid vorgelegt und bei 5-10 °C tropfenweise mit 5,0 g (26,4 mMol) 2-Chlor-6-methyl-nicotinoylchlorid (gelöst in 10 ml absolutem Methylenchlorid) versetzt. Dann wird noch 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und der gesamte Ansatz im Vakuum eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser gewaschen, aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und getrocknet.

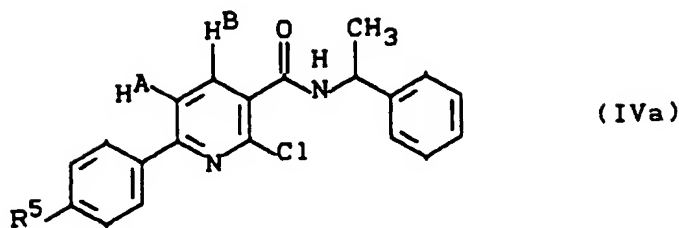
Man erhält 6,4 g (88,2% der Theorie) S(-)-2-Chlor-6-methyl-N-(1-phenylethyl)-nicotinsäureamid vom Schmelzpunkt 162-163 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,61 (d, 2H, -CH<sub>3</sub>; J = 6,9 Hz); 2,54 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>); 5,30 (m, 1H, -CH); 6,91 (br., 1H, NH); 7,15 (d, H<sup>A</sup>, Py; J = 7,8 Hz); 7,27-7,41 (m, 5H, arom. H); 8,00 (d, H<sup>B</sup>, Py; J = 7,8 Hz) ppm.

Analog können die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Ausgangsverbindungen der Formel (IVa) hergestellt werden.

Tabelle 3

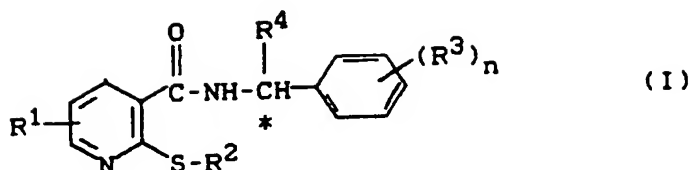
Beispiele für die Ausgangsverbindungen der Formel (IVa)



Bsp.- Nr.	R <sup>5</sup>	Physikalische Daten
IV-2	-H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ): 1,64 (d, 3H, -CH <sub>3</sub> ; J = 6,9 Hz); 5,35 (m, 1H, -CH; J = 6,9 Hz); 6,97 (br. d, 1H, NH; J = 7,3 Hz); 7,25-8,02 (2 m, 10 H, arom. H); 7,73 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 7,9 Hz); 8,22 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 7,9 Hz) ppm
IV-3	-Cl	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ; δ): 1,64 (d, 3H, -CH <sub>3</sub> ; J = 6,9 Hz); 5,33 (m, 1H, -CH; J = 6,9 Hz); 6,97 (br. d, 1H, NH; J = 7,6 Hz); 7,28-7,47 (m, 5H, arom. H); 7,43; 7,94 (2d, 4H, arom. H; J = 8,8 Hz); 7,69 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 8 Hz); 8,18 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 8 Hz) ppm
IV-4	-CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ; δ): 1,64 (d, 3H, -CH <sub>3</sub> ; J = 6,9 Hz); 2,41 (s; 3H, arom. CH <sub>3</sub> ); 5,34 (m, 1H, -CH; J = 6,9 Hz); 6,96 (br. d, 1H, NH; J = 7,6 Hz); 7,30-7,40 (m, 5H, arom. H); 7,39; 7,92 (2d, 4H, arom. H; J = 8,2 Hz); 7,72 (d, H <sup>A</sup> , Py; J = 8 Hz); 8,20 (d, H <sup>B</sup> , Py; J = 8 Hz) ppm

## Patentansprüche

1. Herbizide und pflanzennematizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einen Mercaptonicotinsäurederivat der Formel (I)



in welcher

- 10     n     für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,  
       R<sup>1</sup>   für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Aryl, Aryloxy oder Arylthio substituiertes Phenyl steht,  
       R<sup>2</sup>   für einen Rest der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl steht,  
 15     R<sup>3</sup>   für Halogen, Cyano, Nitro oder für einen Rest der Reihe Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Aryl, Aryloxy oder Arylthio steht, und  
       R<sup>4</sup>   für Alkyl steht.
- 20   2.   Herbizide und pflanzennematizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Mercaptonicotinsäurederivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- n     für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,  
       R<sup>1</sup>   für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio substituiertes Phenyl steht,  
 25     R<sup>2</sup>   für einen Rest der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl steht, wobei als Phenylsubstituenten Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkoxy mit jeweils bis zu 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, sowie Phenoxy in Frage kommen,  
 30     R<sup>3</sup>   für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder für einen Rest der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl oder Phenyl steht, und  
 35     R<sup>4</sup>   für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.
3.   Herbizide und pflanzennematizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Mercaptonicotinsäurederivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- n     für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,  
 40     R<sup>1</sup>   für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, Phenyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, Trifluormethoxyphenyl, Methylthiophenyl, Trifluormethylthiophenyl, Methylsulfonylphenyl, Trifluormethylsulfonylphenyl oder Methylphenyl steht,  
       R<sup>2</sup>   für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Allyl, Crotonyl, Propargyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Methylphenyl, Nonylphenyl, Trifluormethylphenyl, Methoxyphenyl, Nitrophenyl, Benzyl, Fluorbenzyl, Chlorbenzyl, Brombenzyl, Methylbenzyl, tert-Butylbenzyl, Trifluormethylbenzyl, Nitrobenzyl, Phenoxybenzyl oder Phenylethyl steht,  
 45     R<sup>3</sup>   für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Methylsulfonyl, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfonyl oder Phenyl steht, und  
 50     R<sup>4</sup>   für Methyl steht.
4.   Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercaptonicotinsäurederivate der Formel (I) auf Unkräuter und/oder ihre Lebensräume einwirken läßt.
- 55   5.   Verwendung von Mercaptonicotinsäurederivaten gemäß Formel (I) zur Bekämpfung von Unkräutern.
6.   Verfahren zur Herstellung von herbiziden und pflanzennematiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercaptonicotinsäurederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder

oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

- 5 7. Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzennematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercaptonicotinsäurederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Nematoden und/oder ihre Lebensräume einwirken läßt.
8. Verwendung von Mercaptonicotinsäurederivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pflanzennematoden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 2055

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
P, A D	EP-A-0 480 258 (BAYER AG)	
A	EP-A-0 298 752 (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.)	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 9, 27. Februar 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 75498s, H.SUZUKI ET. AL. 'Preparation of heterocyclamidoacetonitriles as agrochemical microbicides' Seite 653 ; * Zusammenfassung * & JP-A-63 135 364 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 4. Juni 1988	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort DEN HAAG	Abchlußdatum der Recherche 15 APRIL 1993	Prüfer DONOVAN T.M.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung F : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

EPO FORM 1500 (04.92) (P0403)